

Lipoide + Pigmente) und ärmer an Eiweiss zu sein als die isolierten Grana-Sedimente.

Die Löslichkeit der gereinigten Chromatophoren in schwachen Alkalien besteht nur in feuchtem Zustand. Durch Trocknen werden die Präparate unlöslich, also denaturiert. Hieraus darf auf eine wichtige Rolle der Wassermolekeln beim strukturellen Aufbau der Chromatophoren geschlossen werden.

Die Analyse der isolierten Chromatophoren soll weitergeführt und sodann das Verhalten der Farbstoffträger vom physiologischen Gesichtspunkt aus geprüft werden. Vielleicht ergibt die In-Vitro-Untersuchung der Chromatophoren neue Einblicke in die Funktion dieser Strukturen in der Zelle.

Herrn Prof. Dr. F. Chodat bin ich für wertvolle Anregungen und die Förderung dieser Arbeit zu grösstem Dank verpflichtet.

Genf, Botanisches Institut der Universität.  
Laboratorium für Chemie und Mikrobiologie.

## 19. Veilchenriechstoffe.

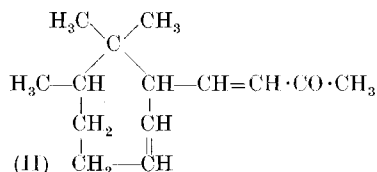
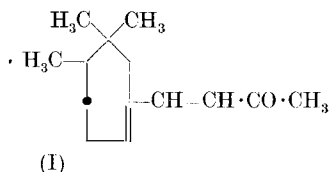
(12. Mitteilung<sup>1)</sup>).

### Über den Abbau des Irons mit Ozon und Chromsäure

von L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer.

(29. XII. 41.)

In verschiedenen früheren Abhandlungen wurden zur Diskussion gewisser bei der Untersuchung des Irons erhaltener Resultate die Formeln I<sup>2)</sup> bzw. II<sup>3)4)</sup> benützt. In dieser Arbeit teilen wir die Resultate des Ironabbaus durch Ozon und Chromsäure mit, die zur Aufstellung dieser beiden Formeln geführt haben. In einer kürzlichen Mitteilung<sup>4)</sup> wurde über das Absorptionsspektrum des Irons berichtet, auf Grund dessen eine eindeutige Entscheidung zu Gunsten der Formel II gefällt werden konnte.



<sup>1)</sup> 11. Mitt. Helv. **24**, 1434 (1941).

<sup>2)</sup> Auf Grund einer Privatmitteilung zuerst mitgeteilt im Lehrbuch der Organischen Chemie von P. Karrer, Leipzig, 3. Aufl., 1933, S. 684, siehe auch Ruzicka, Seidel und Schinz, Helv. **16**, 1143 (1933).

<sup>3)</sup> Ruzicka, Schinz und Seidel, Helv. **23**, 935 (1940); Ruzicka und Brugger, J. p. [2] **158**, 125 (1941).

<sup>4)</sup> Ruzicka, Seidel und Firmenich, Helv. **24**, 1434 (1941).

Da bei der üblichen Spaltung des Ironozonids keine brauchbaren Resultate erhalten wurden, so gingen wir dazu über, das Einwirkungsprodukt von Ozon auf Iron einer Nachoxydation zu unterwerfen. Für diese Zwecke erwies sich Kaliumpermanganat als ungeeignet. Dagegen lieferte uns die Nachoxydation mit einer  $3\frac{1}{2}$  bis 4 Atomen wirksamem Sauerstoff entsprechenden Menge von Chromtrioxyd ein Gemisch von Oxydationsprodukten, aus dem sich eine Reihe gut charakterisierter Individuen herausarbeiten liessen. Man erhielt so ausgehend von Iron, das über die Verbindung mit p-Phenylhydrazin-sulfosäure gereinigt worden war, ein Gemisch von Säuren, die in Form der Methylester einer fraktionierten Destillation unterworfen wurden. Die dabei erhaltenen drei Hauptfraktionen gaben Analysenwerte, die auf das Vorliegen einer homologen Reihe von aliphatischen Dicarbonsäuren, enthaltend 8, 9 bzw. 10 Kohlenstoffatome hindeuteten. Da aber die Ester beim Versetzen mit p-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid zum Teil schmierig ausfallende Umsetzungsprodukte lieferten<sup>1)</sup>, so wurde diese Beobachtung zur weiteren Reinigung der Ester benützt. Man versetzte alle Esterfraktionen in methanolischer Lösung mit p-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid und trennte die nicht in Reaktion getretenen Dimethylester von den Hydrazonen der Keto- und Aldehydester durch Ausziehen mit Petroläther. Die bei wiederholter fraktionierter Destillation der im Petroläther löslichen Hauptmenge der ursprünglichen Ester erhaltenen drei Hauptfraktionen lieferten nun noch besser für die drei homologen Dicarbonsäure-dimethylester stimmende Analysenresultate:

- a) Sdp. ungefähr  $105^{\circ}$  (10 mm),  $C_{10}H_{18}O_4$
- b) „ „  $90^{\circ}$  (0,1 mm),  $C_{11}H_{20}O_4$
- c) „ „  $105^{\circ}$  (0,1 mm),  $C_{12}H_{22}O_4$

Die Fraktion c) wird beim Kochen mit 0,1-n. methanolischer Kalilauge leicht vollständig verseift. Bei der gleichen Behandlung werden die Ester a) und b) nur zur Hälfte verseift, also wahrscheinlich unter Bildung von Estersäuren; eine vollständige Verseifung dieser beiden Ester konnte durch Kochen mit 1-n. methanolischer Lauge erzielt werden. Zur Isolierung der drei Dicarbonsäuren verseifte man die Ester vollständig durch 1-tägiges Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge. Nach dem Reinigen durch Umkrystallisieren wurden drei Dicarbonsäuren mit folgenden Daten erhalten:

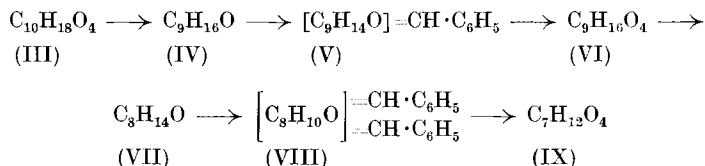
- aus a) Smp.  $113-114^{\circ}$ ,  $C_8H_{14}O_4$ , optisch inaktiv
- aus b) „  $79-81^{\circ}$ ,  $C_9H_{16}O_4$ , rechtsdrehend
- aus c) „  $58-60^{\circ}$ ,  $C_{10}H_{18}O_4$ , rechtsdrehend.

a) Die Dicarbonsäure  $C_8H_{14}O_4$  gibt bei der trockenen Destillation ein schwer zu krystallisierendes Destillat, welches das Anhydrid der Säure vorstellt und beim Erwärmen mit Wasser wieder in dieselbe

<sup>1)</sup> Über die Gewinnung zweier krystallisierter p-Nitro-phenylhydrazone aus diesen Fällungen siehe weiter unten.

übergeführt werden kann. Es handelt sich um die *d,l-α,α,β*-Trimethyl-glutarsäure XV. Die Identifizierung geschah durch Vergleich mit der nach *Perkin* und *Thorpe*<sup>1)</sup> hergestellten synthetischen Säure. Ausserdem zeigten die Mischproben der aus beiden Präparaten hergestellten Mono-anilide, Mono-p-toluidide und der Mono-β-naphtylamide keine Schmelzpunktserniedrigungen.

c) Die rechtsdrehende Dicarbonsäure C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> vom Smp. 58 bis 60° wurde auf folgendem Wege stufenweise abgebaut:



Durch Erhitzen auf 300—310° erhielt man aus der Dicarbonsäure C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (III) in guter Ausbeute das Keton C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O (IV), das über das Semicarbazon gereinigt werden konnte. Die Mono-benzyliden-Verbindung (V) dieses Ketons lieferte beim Ozonisieren die krystallisierte Dicarbonsäure C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (VI), die beim Erhitzen auf 300—310° in ein Keton C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O (VII) überging. Auch dieses konnte über das Semicarbazon gereinigt werden und gab bei der alkalischen Kondensation mit Benzaldehyd eine Dibenzyliden-Verbindung (VIII), deren Ozonisation zu einer krystallisierten Dicarbonsäure C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (IX) führte. Der aus der Säure C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> bereitete Dimethylester war beim Kochen mit 0,1-n. methanolischer Lauge leicht vollständig verseifbar. In der rechtsdrehenden Säure C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Smp. 144—145°, [α]<sub>D</sub> = mindestens + 25°, wurde auf Grund der oben für die Säure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> bewiesenen Formel (XV) die optisch aktive Trimethyl-bernsteinsäure vermutet. In der Literatur ist ein durch Spaltung der synthetischen Trimethyl-bernsteinsäure bereitetes, rechtsdrehendes Präparat (Smp. 140°) beschrieben. Da aber die spezifische Drehung des letzteren unterhalb + 5° liegt<sup>2)</sup>, so ist zu vermuten, dass die Trennung in die optischen Komponenten nur teilweise gelungen war. Wir stellten zum Vergleich der rechtsdrehenden Abbausäure mit der synthetischen Trimethyl-bernsteinsäure (IX) (Smp. 150°) zwei Derivate her, das Anil (Smp. synth. 128—129°, Smp. Abbau 156—157°) und das β-Naphtil (Smp. beider Präparate 148°). Da die beiden β-Naphtile, wie auch die Dicarbonsäuren selbst keine Schmelzpunktserniedrigung zeigen<sup>3)</sup>, so dürfte in der Abbausäure C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> höchst wahrscheinlich die *d*-Trimethyl-bernsteinsäure vorliegen.

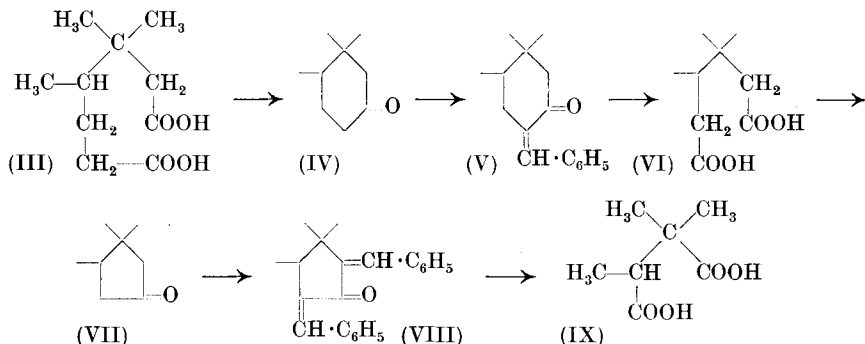
<sup>1)</sup> Soc. **71**, 1169 (1897).

<sup>2)</sup> *Paolini*, G. **30**, II, 508 (1900).

<sup>3)</sup> Die Ausführung einer Mischprobe mit den Anilen wurde wegen des grossen Schmelzpunktunterschiedes unterlassen.

Für die Dicarbonsäure  $C_{10}H_{18}O_4$  leitet sich darnach Formel III ( $\beta, \beta, \gamma$ -Trimethyl-pimelinsäure) ab. Wir geben im folgenden auch noch die Konstitutionsformeln der oben bei der Überführung dieser Dicarbonsäure in die Trimethyl-bernsteinsäure beschriebenen Zwischenprodukte an.

Die Numerierung in der obigen Zusammenstellung der Bruttoformeln und jene der hier folgenden Konstitutionsformeln stimmen überein.

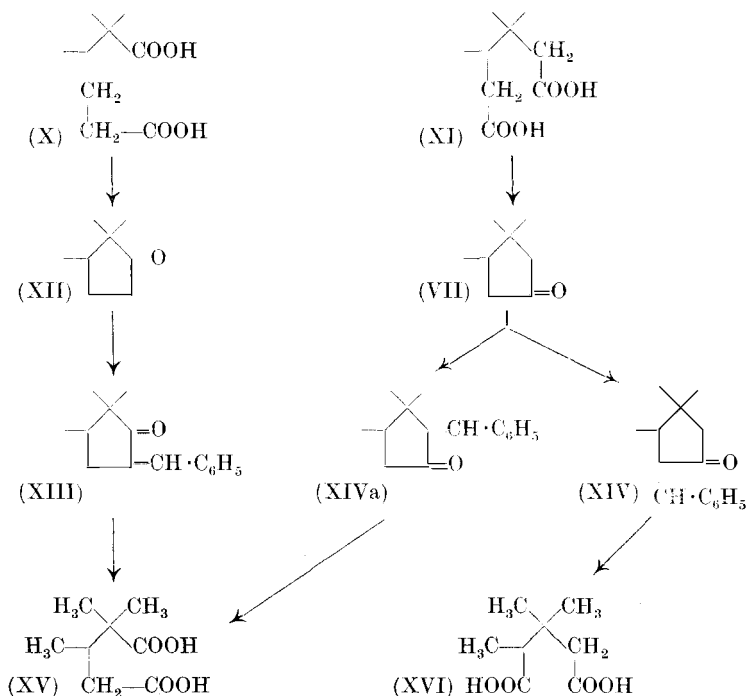


Wir können nachträglich nicht genau erklären, warum unter den gleichen Bedingungen das Keton VII eine Dibenzyliden-Verbindung und das Keton IV nur eine Mono-benzyliden-Verbindung lieferte.

b) Die dritte durch Abbau des Irons mit Ozon und Chrmsäure erhaltene, gleichfalls rechtsdrehende Dicarbonsäure  $C_9H_{16}O_4$  vom Smp.  $79-81^\circ$  lieferte beim Erhitzen auf  $300-310^\circ$  ein Keton  $C_8H_{14}O$ , das sich über das Semicarbazon reinigen liess. Durch alkalische Kondensation des letzteren mit Benzaldehyd wurde eine Mono-benzyliden-Verbindung erhalten, die bei der Ozonisation eine krystallisierte, rechtsdrehende Dicarbonsäure  $C_8H_{14}O_4$ , Smp.  $102-103^\circ$ , ergab. Beim Erhitzen auf  $300-310^\circ$  zeigte letztere Dicarbonsäure nur Anhydridbildung, denn sie konnte aus dem schlecht krystallisierenden Destillat durch Erhitzen mit Wasser wieder regeneriert werden. Es dürfte hier die rechtsdrehende  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trimethyl-glutarsäure XV vorliegen. Falls dies tatsächlich der Fall wäre, so könnten der Ausgangssäure  $C_9H_{16}O_4$  Formel X oder XI zukommen. Die aus diesen sich ableitenden Trimethyl-cyclopentanone wären durch die Formeln XII oder VII wiederzugeben. Der Mono-benzyliden-Verbindung des Ketons XII käme Formel XIII zu, woraus sich beim Ozonisieren tatsächlich die Dicarbonsäure XV bilden müsste. Als Formel der Mono-benzyliden-Verbindung, ausgehend von VII, käme nur XIV in Frage, die beim Ozonisieren in die  $\alpha, \beta, \beta$ -Trimethyl-glutarsäure (XVI) übergehen würde. Die Formel XIVa für die Mono-benzyliden-Verbindung, die zur Abbausäure XV führen müsste, ist dagegen wohl ausgeschlossen, da ein solcher Verlauf der Kondensation aus Gründen der sterischen Hinderung nicht in Frage kommt. Da wir aber oben gesehen haben, dass

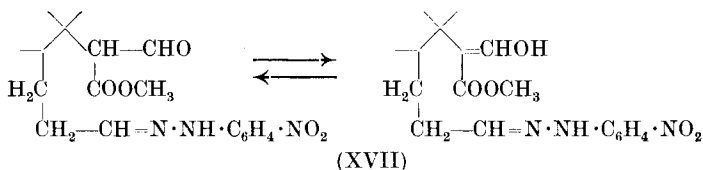
sich aus dem Keton VII eine Dibenzyliden-Verbindung ableitet, so verliert auch die Formel XIV und somit auch XVI an Wahrscheinlichkeit. Diese Formeln (XI, VII, XIV und XVI) kommen ausserdem noch deswegen kaum in Betracht, da der Dimethylester der Ausgangssäure (oben als Ester b vom Sdp. 90°, 0,1 mm erwähnt) eine beim Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge schwer verseifbare Estergruppe enthält. Der Diester von XI müsste dagegen unter diesen Bedingungen leicht vollständig verseift werden, wie wir es z. B. für den Dimethylester von III feststellen konnten.

Immerhin ist dadurch die Richtigkeit der Formel XV für die Dicarbonsäure  $C_8H_{14}O_4$  noch nicht eindeutig bewiesen. Zur vollständigen Klärung wäre die Spaltung der *d,l*-Trimethyl-glutarsäure (XV) in die optisch aktiven Komponenten wünschenswert, ebenso übrigens auch jene der *d,l*-Trimethyl-bernsteinsäure (vgl. oben unter c).



Wir kommen zurück auf die eingangs erwähnte Fällung beim Versetzen des Gemisches der ursprünglichen Dimethylester mit p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid. Aus den verschiedenen Fraktionen gelang es durch Umkrystallisieren nur zwei p-Nitrophenylhydrazone in reinem Zustand zu gewinnen, und zwar aus einem tief siedenden Anteil jenes des Lävulinsäure-methylesters und aus höher siedenden Anteilen eines der ungefähren Zusammensetzung  $C_{18}H_{25}O_5N_3$ . Dieses Hydrazone enthält auf Grund der Methoxylbestimmung eine Estergruppe, die

beim Erhitzen mit 20-proz. wässriger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° verseift wird, ohne dass dabei die Hydrazongruppe angegriffen worden wäre<sup>1)</sup>. Auf Grund der Formel II für Iron käme für  $C_{18}H_{25}O_5N_3$  z. B. Formel XVII in Betracht. Da auch bei Annahme einer anderen ähnlichen Formel dieses p-Nitro-phenylhydrazon wohl eine  $\beta$ -Keto- oder  $\beta$ -Aldehyd-ester-Gruppierung aufweist, versuchte man bei einer anderen Aufarbeitung der von der Ozonisation des Irons herrührenden Ester durch Schütteln mit wässriger Natronlauge die  $\beta$ -Ketoester abzutrennen. Aus diesen entstanden jedoch nur schmierige p-Nitro-phenylhydrazone.



Da sich unter den Abbauprodukten des Irons sowohl rechtsdrehende, wie auch ein optisch inaktives Abbauprodukt befinden, so muss für das letztere Bildung aus einem dem rechtsdrehenden natürlichen Iron beigemengten optisch inaktiven Isomeren angenommen werden. Ein optisch inaktives Iron konnte zwar nicht in Form eines krystallisierten Derivats isoliert werden, aber es gelang, aus den Mutterlaugen des rechtsdrehenden Tetrahydro-iron-semicarbazons ein praktisch optisch inaktives isomeres Semicarbazon zu isolieren<sup>2)</sup>.

Da für die beschriebenen Abbauversuche nur das über die nicht krystallisierte Verbindung mit p-Phenylhydrazin-sulfosäure gereinigte Iron Verwendung fand, so wurden auch zwei kleinere Portionen von Iron ozonisiert, die durch Spaltung von Phenylsemicarbazonen vom Smp. 177—179° bzw. 155—160° mit Phtalsäure-anhydrid regeneriert worden waren. Bei der Verarbeitung der Ozonidsplaltprodukte in der gleichen Weise wie oben beschrieben konnten keine krystallisierten Dicarbonsäuren gewonnen werden. Aus den entsprechenden Fraktionen der Dimethylester wurden nur amorphe Dicarbonsäuren erhalten und durch Erhitzen auf 300—310° zersetzt. Auf Grund von Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der aus dem Zersetzungsprodukt bereiteten Semicarbazone konnte so ausgehend vom Phenylsemicarbazon vom Smp. 177—179° die Entstehung der Dicarbonsäuren  $C_9H_{16}O_4$  und  $C_{10}H_{18}O_4$  nachgewiesen werden, und ausgehend vom Phenylsemicarbazon vom Smp. 155—160° die Entstehung der Dicarbonsäure  $C_9H_{16}O_4$ . Das aus den krystallisierten Derivaten regenerierte Iron lieferte also

<sup>1)</sup> Die Analysen des bei der Verseifung erhaltenen Hydrazons stimmten auf die Formel  $C_{16}H_{21}O_5N_3$ , während sich aus einem Methylester  $C_{18}H_{25}O_5N_3$  die Säure  $C_{17}H_{23}O_5N_3$  ableitet. Die Bruttoformeln dieser beiden Präparate sind daher noch unsicher.

<sup>2)</sup> Helv. 24, 1444 (1941).

nur die rechtsdrehenden Abbausäuren, nicht dagegen die *d,l*-Trimethyl-bernsteinsäure.

Wenn auch die Abbauresultate des Irons mit Ozon und Chromsäure kein ganz lückenloses Bild über die Konstitution geben, so bilden sie doch im Zusammenhang mit den schon früher mitgeteilten Umsetzungen des Irons, sowie mit Abbau- und Umwandlungsergebnissen, die beim Dihydro-iron und beim Tetrahydro-iron erhalten worden sind<sup>1)</sup>, einen genügenden Beweis dafür, dass im natürlichen Iron zum grossen Teil ein Keton der Formel II enthalten sein muss.

Der Firma *Chuit, Naef et Cie., Firmenich et Cie. Sucers.* in Genf danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil.

#### Oxydation des Irons mit Ozon und Chromsäure.

20 g Iron, das mit p-Phenylhydrazin-sulfosäure gereinigt war, wurde in 200 cm<sup>3</sup> Eisessig mit Ozon behandelt bis zur Beständigkeit der Lösung gegen Brom. Die Ozonidlösung wurde direkt weiter oxydiert durch allmählichen Zusatz einer 25-proz. Lösung von Chromtrioxyd in einem Gemisch gleicher Raumteile Eisessig und Wasser. Bei Zimmertemperatur wurde so glatt etwa eine Chromsäuremenge verbraucht, die 2 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprach, und dann beim Erwärmen auf 60° nochmals fast die gleiche Menge des Oxydationsmittels. Man verdampfte den Eisessig im Vakuum, versetzte den Rückstand mit verdünnter Salzsäure und zog ihn erschöpfend mit Äther aus. Es wurden dabei keine unlöslichen Anteile beobachtet. Der ätherische Extrakt wurde mit Sodalösung in saure und neutrale Anteile getrennt. Die Säuren wurden nach dem Ansäuern der Sodalösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Die neutralen Anteile (etwa 3 g) waren sehr unbeständig. Beim Destillieren zersetzte sich ein grosser Teil davon und es konnte daraus kein charakteristisches Produkt isoliert werden. Das Säuregemisch krystallisierte beim Stehen nicht, es wurde daher durch 24-stündiges Kochen mit 20-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure verestert. Beim Aufarbeiten auftretende geringe noch sauer gebliebene Teile veresterte man vollständig über das Silbersalz.

Die so aus 145 g Iron erhaltenen Methylester wurden einer mehrmaligen sorgfältigen fraktionierten Destillation unterzogen, wonach man folgende Fraktionen erhielt:

bei 10 mm: 1) 70—80°, 2,4 g; 2) 80—103°, 3,0 g; 3) 103—106°, 8,0 g;  
 bei 0,1 mm: 4) 65—80°, 2,3 g; 5) 80—83°, 17,0 g; 6) 83—90°, 2,5 g; 7) 90—93°, 20,0 g;  
 8) 93—125°, 8,2 g; 9) 125—150°, 3,1 g;  
 zusammen: 66,5 g Destillat.

<sup>1)</sup> Über den Abbau des Dihydro-irons und Tetrahydro-irons werden wir demnächst berichten.

Die Analysenwerte der drei Hauptfraktionen waren:

Frakt. 3)	Gef. C 59,8	H 9,0%
.. 5)	.. .. 61,7	.. 9,2%
.. 7)	.. .. 62,4	.. 9,5%
$C_{10}H_{18}O_4$	Ber. .. 59,4	.. 8,9%
$C_{11}H_{20}O_4$	.. .. 61,1	.. 9,2%
$C_{12}H_{22}O_4$	.. .. 62,6	.. 9,5%

Obwohl diese Analysenwerte den für eine Reihe homologer Di-carbonsäure-ester berechneten sehr nahe kommen, zeigten Bestimmungen der Verseifungszahlen und der Methoxylwerte, dass in den Substanzen weniger Carboxylgruppen enthalten sind, als dem Sauerstoffgehalt entspricht. Auch färbten sich die Lösungen beim Kochen mit schwachem Alkali schon ziemlich dunkel, was auf die Anwesenheit von Aldehydgruppen hinweist. Die meisten der erhaltenen Fraktionen (insbesondere auch die drei Analysenfraktionen) gaben tatsächlich mit p-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid einen Niederschlag. Da Vorversuche zeigten, dass es bei energischerer Oxydation der Ozonidsplaltprodukte mit Chromsäure oder mit Kaliumpermanganat noch viel schwieriger wird, reine Oxydationsprodukte zu fassen, so wurden die in obigen Fraktionen vorhandenen Aldehyd- oder Ketonderivate durch längeres Schütteln mit einer wässrigen Lösung von p-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid entfernt. Aufgearbeitet wurde durch Ausziehen mit tief siedendem Petroläther, worin die gebildeten p-Nitro-phenylhydrazone schwerlöslich sind und entweder krystallinisch oder meistens als braune Schmierer zurückblieben. Die in Petroläther gelösten Öle behandelte man noch 1—2mal mit dem Ketonreagens unter Zusatz von etwas Methylalkohol, wobei sich aber nur Spuren von Hydrazonen bildeten.

Feste p-Nitro-phenylhydrazone konnten nur aus den Fraktionen 1 und 7 gewonnen werden. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielt man so aus der Fraktion 1 ein bei 132—133° schmelzendes braunes Produkt, während das aus der Fraktion 7 gelb war und bei 120—121° schmolz.

Analyse des p-Nitro-phenylhydrazons vom Smp. 132—133°.

4,222 mg Subst. gaben 8,34 mg  $CO_2$  und 2,13 mg  $H_2O$

4,644 mg Subst. gaben 0,632  $cm^3$   $N_2$  (20°, 768 mm)

$C_{12}H_{15}O_4N_3$  Ber. C 54,33 H 5,70 N 15,84%

Gef. .. 53,91 .. 5,64 .. 16,02%

Dieses Produkt erwies sich nach der Mischprobe als identisch mit dem p-Nitro-phenylhydrazon vom Smp. 133—134°, das aus Lävulinsäure-methylester bereitet war.

Analyse des p-Nitro-phenylhydrazons vom Smp. 120—121°.

4,513; 4,077 mg Subst. gaben 9,88; 8,92 mg  $CO_2$  und 2,70; 2,42 mg  $H_2O$

4,710; 3,536 mg Subst. gaben 0,466; 0,361  $cm^3$   $N_2$  (19,5°, 769 mm; 20°, 761 mm)

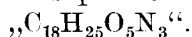
5,050 mg Subst. gaben nach Ziesel 3,300 mg Ag J

$C_{18}H_{25}O_5N_3$  Ber. C 59,48 H 6,94 N 11,56  $CH_3O$  8,54%

Gef. .. 59,74; 59,71 .. 6,69; 6,64 .. 11,68; 11,64 .. 8,63%



# Spaltungsversuch des p-Nitro-phenylhydrazons



2,2 g p-Nitro-phenylhydrazon, erhalten aus der Esterfraktion 5 vom Sdp. 80—83° (0,1 mm), das bei 120—121°, z. T. noch etwas tiefer schmolz, wurden mit 15 cm<sup>3</sup> 17-proz. Salzsäure 8 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Das in Äther aufgenommene Reaktionsprodukt wurde mit Sodalösung in saure und neutrale Anteile getrennt. Der krystallisierte saure Anteil wurde durch Umlösen aus 80-proz. Methylalkohol gereinigt. Hellbraune Nadelchen vom Smp. 183—184°, unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in Chloroform. Nach dem Auskochen mit Chloroform und nochmaligem Umkrystallisieren aus 80-proz. Methylalkohol blieb der Smp. konstant.

4,187 mg Subst. gaben 8,76 mg CO<sub>2</sub> und 2,38 mg H<sub>2</sub>O

3,646; 3,630 mg Subst. gaben 0,409; 0,419 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 722 mm; 21°, 717 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 57,30 H 6,31 N 12,53%

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> .. .. 58,44 .. 6,64 .. 12,03%

Gef. .. 57,09 .. 6,36 .. 12,37; 12,64%

Das Hydrazon wurde also nicht gespalten, sondern nur die Estergruppe verseift.

## Abtrennung von β-Ketoverbindungen aus den Methylestern von der Ozonisation des Irons.

9 g Iron wurden in der 8fachen Menge Eisessig ozonisiert und mit 9,5 g Chromtrioxyd nachoxydiert, zuletzt bei 50°. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 5,4 g saure und 1,6 g neutrale Teile erhalten. Die sauren Produkte wurden mit Diazomethan verestert und fraktioniert:

1) 110—120° (10 mm), 0,8 g; 2) 80—100° (0,12 mm), 2,4 g; 3) 130—150° (0,12 mm), 1,0 g; Rückstand 0,5 g.

Die Fraktionen 2 und 3 gaben positive Eisen(III)-chloridreaktion und wurden deshalb 2mal mit 10-proz. Kalilauge und Wasser ausgeschüttelt. Die alkalischen Auszüge jeder der beiden Fraktionen lieferten beim Ansäuern je 0,2 g dickflüssiges Öl. Die Ester wurden hierauf nochmals bei 0,25 mm durchfraktioniert:

1) 80—90° 1 g; 2) 90—100° 0,8 g; 3) 100—110° 0,1 g; 4) 110—120° 0,3 g. Aus allen Fraktionen wurde nur schmieriges p-Nitro-phenylhydrazon erhalten.

## Über die mit p-Nitro-phenylhydrazin gereinigten Dicarbonsäure-dimethylester von der Ozonisation des Irons.

Die oben erwähnten Auszüge mit Petroläther, die von den darin schwerlöslichen p-Nitrophenylhydrazonen abgetrennt waren, schüttelte man mit verdünnter Salzsäure und Wasser und destillierte das Estergemisch mit Wasserdampf über. Im Rückstand blieben noch geringe Anteile von schmierigen p-Nitro-phenylhydrazonen zurück. Der Siedepunkt des Estergemisches lag von 75° (10 mm) bis 130° (0,1 mm). Die drei Hauptfraktionen hatten wieder einen ähnlichen Siedepunkt wie vor der Behandlung mit p-Nitro-phenylhydrazin. Die Siedepunkte und Gewichtsmengen derselben waren:

a) 104—106° (10 mm), 5 g; b) 90—92° (0,1 mm), 6,5 g; c) 104—106° (0,1 mm), 13,5 g.

Von den Analysen und den bei der Verseifung gefundenen Äquivalentgewichten geben wir unten Mittelwerte an. Die Verseifung wurde nach zwei Verfahren durchgeführt: 1) durch 1—3-stündiges Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Natronlauge und 2) etwas energischer durch 2-stündiges Kochen mit 1-n. alkoholischer Natronlauge, Verdampfen des Alkohols, Zufügen von wenig Wasser und noch 3-stündiges Erhitzen am Wasserbade. Von der Fraktion c wurden auch Methoxylbestimmungen ausgeführt.

% C	% H	Äquiv. Gew. 1) 0,1-n. Lauge	Äquiv. Gew. 2) 1-n. Lauge	Äquiv. Gew. aus CH <sub>3</sub> O-Best.
a) Gef. 59,5	8,9	194	106	—
b) „ 60,8	9,2	170	110	—
c) „ 62,2	9,5	125	117	120

C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 59,4	H 8,9	Äquiv.-Gew. 101
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	„ „ 61,1	„ 9,2	„ „ 108
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	„ „ 62,6	„ 9,5	„ „ 115

Es wurden weiter folgende physikalischen Daten bestimmt:

- a)  $\alpha_D = +4,5^\circ$ ,  $d_4^{13} = 1,039$ ,  $n_D^{13} = 1,4391$ ,  $M_D$  Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> = 51,68, Gef. = 51,19  
 b)  $\alpha_D = +23^\circ$ ,  $d_4^{13} = 1,032$ ,  $n_D^{13} = 1,4429$ ,  $M_D$  Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> = 56,30, Gef. = 55,51  
 c)  $\alpha_D = +34^\circ$ ,  $d_4^{13} = 1,025$ ,  $n_D^{13} = 1,4484$ ,  $M_D$  Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> = 60,90, Gef. = 60,15

Verseifung der Ester zu krystallisierten Dicarbonsäuren.

Die drei Esterfraktionen a—c vom vorhergehenden Abschnitt wurden durch 24-stündiges Kochen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge verseift. Die erhaltenen Säuren krystallisieren teilweise beim Stehen. Durch Abpressen auf Ton konnten die Krystalle von öligen Anteilen abgetrennt werden.

a) Aus der Fraktion vom Sdp. 104—106° (10 mm). Die Säure konnte durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und wenig Cyclohexan gereinigt werden. Der Smp. lag bei 113—114°. In 8-proz. Chloroformlösung sowie in 3-proz. alkoholischer Lösung wurde keine optische Drehung beobachtet.

4,139; 4,133 mg Subst. gaben 8,40; 8,39 mg CO<sub>2</sub> und 3,05; 2,95 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 55,16	H 8,10%
	Gef. „ 55,38; 55,40	„ 8,25; 7,99%

b) Aus der Fraktion vom Sdp. 90—92° (0,1 mm). Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Cyclohexangemisch wurde eine bei 79—81° schmelzende Säure erhalten.

Es wurde versäumt die Drehung der Säure zu bestimmen, aber aus der optischen Aktivität der Abbauprodukte ergibt sich, dass auch die Ausgangssäure optisch aktiv gewesen sein musste (wohl positiv).

4,289 mg Subst. gaben 9,005 mg CO<sub>2</sub> und 3,285 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 57,43	H 8,57%
	Gef. „ 57,30	„ 8,57%

c) Aus der Fraktion vom Sdp. 104–106° (0,1 mm). Umkrystallisiert wurde aus einem Gemisch von Cyclohexan und sehr wenig Benzol. Es ist viel Lösungsmittel nötig, die Säure fällt zunächst ölig aus und erstarrt erst nach einiger Zeit. Der Schmelzpunkt lag nach 2-maligem Umkrystallisieren bei 58–60°.

$[\alpha]_D = +46^\circ$  (in 5-proz. Benzollösung)

4,369; 5,019 mg Subst. gaben 9,51; 10,96 mg CO<sub>2</sub> und 3,51; 3,97 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 59,38	H 8,97%
	Gef. „ 59,37; 59,56	„ 8,99; 8,85%

Über die Identifizierung der Säure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> vom Smp. 113 bis 114° mit  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trimethyl-glutarsäure.

Zur Synthese der  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trimethyl-glutarsäure. Gearbeitet wurde unter Benützung der Angaben von *Perkin* und *Thorpe*<sup>1)</sup>, wobei wir in folgenden Punkten abwichen. Bei der Kondensation von Dimethyl-acetessigester mit Bromessigester und Zink arbeiteten wir in Benzollösung. Der erhaltene Trimethyl-oxy-glutarsäure-diäthylester siedete bei 136–137° (10 mm). Zur Überführung der letzteren Verbindung in den Trimethyl-glutaconsäure-ester wurden 40 g Substanz in 160 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst, mit Bromwasserstoffgas gesättigt, die Lösung kurze Zeit gekocht und diese zwei Operationen wiederholt. Das bromhaltige Reaktionsprodukt erhitzte man 5 Stunden auf 170–180°. Der so erhaltene Trimethyl-glutaconsäure-diäthylester siedete bei 132–134° (10 mm) und war ganz halogenfrei. Die katalytische Hydrierung führte man durch Platinoxid nach *Adams* und *Shriner* in Essigester durch. Der Trimethyl-glutarsäure-diäthylester siedete bei 128–131° (10 mm). Die daraus durch Verseifung erhaltene Trimethyl-glutarsäure schmolz nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 112–113°.

C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 55,16	H 8,10%
	Gef. „ 55,24	„ 8,01%

Aus dieser Säure wurden einige Derivate hergestellt. Das Monoanilid gewann man nach den Angaben von *Perkin* und *Thorpe*, mit dem Unterschied, dass wir das Anhydrid nur durch Destillation reinigten und dass bei unserem Versuch das Monoanilid nicht aus der Benzollösung ausfiel, sondern durch Sodalösung ausgezogen und durch Ansäuern isoliert wurde. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erreichte man den angegebenen Smp. von 155–156°. In analoger Weise stellten wir noch zwei unbekannte Derivate her. Das Mono-p-toluidid schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 162–163° und das Mono- $\beta$ -naphthylamid bei 178–179° (aus verdünntem Methylalkohol).

Abbau der synthetischen Säure zum Lacton. 1,55 g Säure wurden ins Silbersalz verwandelt. Die erhaltenen 3,35 g Salz verrieb man nach *Windaus* und *Klänhardt*<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Soc. 71, 1169 (1897).

<sup>2)</sup> B. 54, 581 (1921).

mit 2,4 g Jod und dann mit 15 g Sand. Das Gemisch wurde allmählich auf 90° erhitzt, wobei Reaktion eintrat. Man steigerte die Temperatur auf 150° und erhitzte noch 1 Stunde. Das Gemisch extrahierte man mit Äther und schüttelte die ziemlich konzentrierte ätherische Lösung 3 Stunden mit gesättigter Pottaschelösung und dann noch mit gesättigter Natriumhydrogensulfidlösung. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man so 0,6 g Lacton der 3,4-Dimethyl-4-oxy-pentansäure-1, das bei 94—95° (12 mm) siedete.

$C_7H_{12}O_2$	Ber. C 65,59	H 9,44%
	Gef. „ 65,39	„ 9,25%

Bei der Oxydation des Lactons mit Chromsäure konnte kein reines krystallisiertes Produkt isoliert werden.

Derivate der Säure vom Smp. 113—114° vom Ironabbau. Die Schmelzpunkte der daraus bereiteten drei oben erwähnten Derivate waren genau die gleichen, wie sie ausgehend von der synthetischen Säure vom Smp. 112—113° beobachtet wurden. Die Mischproben gaben in keinem Fall eine Schmelzpunktserniedrigung.

Analyse des Monoanilids (aus Iron):

$C_{14}H_{19}O_3N$	Ber. C 67,44	H 7,68%
	Gef. „ 67,52	„ 7,66%

Analyse des Mono-p-toluidids (aus Iron):

$C_{15}H_{21}O_3N$	Ber. C 68,41	H 8,04%
	Gef. „ 68,56	„ 7,87%

Krystallographischer Vergleich der synthetischen und der durch Abbau erhaltenen  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trimethyl-glutarsäure. Herr Prof. Dr. C. Burri, Mineralog. Institut der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich, berichtet darüber folgendes:

„Bei beiden Substanzen liegen sämtliche Brechungsindices zwischen 1,467 und 1,503;  $n_\gamma$  beträgt nahezu 1,503. Die Indicatrix ist negativ zweiachsig mit grossem Achsenwinkel (Isogyre im Achsenbild fast gerade). Die sehr schlecht begrenzten Krystallblättchen zeigen meist den fast senkrechten Austritt einer optischen Achse; in einigen Fällen wurde  $n_\beta$  als Blättchennormale beobachtet. Die sichtbare optische Achse zeigt eine schwache Dispersion  $\rho < \nu$ . Die beiden Substanzen krystallisieren sehr wahrscheinlich monoklin, eventuell sogar triklin.

Über den Abbau der Säure  $C_{10}H_{18}O_4$  vom Smp. 58—60°.

Keton  $C_9H_{16}O$ . Die Dicarbonsäure wurde im Wasserstoffstrom im Metallbade erhitzt. Bei 300° beginnt die Zersetzung. Bei 310° ist lebhaft Gasentwicklung zu beobachten und es destilliert ein leicht flüssiges Öl über, das in Äther aufgenommen und mit Sodalösung geschüttelt wurde. Die so aus 4,1 g Säure erhaltenen 2,6 g neutrales Produkt führte man ins Semicarbazon über, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 205—206° schmolz. Sowohl aus reinsten Säure vom Smp. 58—60° wie auch aus den z. T. schmierigen Präparaten aus den Mutterlaugen derselben wurde das gleiche Semicarbazon erhalten.

3,549 mg Subst. gaben 7,91 mg  $CO_2$  und 3,06 mg  $H_2O$

$C_{10}H_{18}ON_3$	Ber. C 60,88	H 9,71%
	Gef. „ 60,79	„ 9,65%

Das Semicarbazon wurde durch Erwärmen mit heiss gesättigter Oxalsäurelösung am Wasserbade gespalten. Der Siedepunkt des durch

Aufnehmen in Äther und Schütteln mit Sodalösung isolierten Ketons lag bei 126—128° (90 mm).

$[\alpha]_D = -23^\circ$ ,  $d_4^{21} = 0,9103$ ,  $n_D^{21} = 1,4561$ ,  $M_D$  Ber. für  $C_9H_{16}O = 41,57$ , Gef. 41,82  
 5,548 mg Subst. gaben 15,655 mg  $CO_2$  und 5,74 mg  $H_2O$   
 $C_9H_{16}O$  Ber. C 77,09 H 11,50%  
 Gef. „ 76,96 „ 11,58%

Benzylidenverbindung des Ketons  $C_9H_{16}O$ . 2,8 g Keton wurden mit einer Lösung von 1 g Natrium in 30 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt und dazu unter Kühlung 6 g Benzaldehyd (2,5 Mol) zugefügt. Nach mehrtägigem Stehen war die ganze Masse fest geworden. Aufgearbeitet wurde durch Versetzen mit Wasser und Äther, Destillieren des ätherlöslichen Anteils mit Wasserdampf zur Entfernung von Benzaldehyd und unverändertem Keton, nochmaliges Aufnehmen des Rückstandes in Äther und Schütteln mit Natronlauge. Bei der Destillation erhielt man 4,0 g der Benzylidenverbindung, wovon die Hauptmenge bei 142—144° (0,3 mm) als zähes Öl siedete.

$C_{16}H_{20}O$  Ber. C 84,2 H 8,8%  
 Gef. „ 83,7 „ 9,0%

Dicarbonsäure  $C_9H_{16}O_4$  (3,3,4-Trimethyl-hexan-1,6-disäure). 5 g Benzylidenverbindung wurden in Kohlenstofftetrachloridlösung ozonisiert und durch Erhitzen mit Wasser, zum Schluss im Ölbad am Rückfluss, aufgearbeitet. Die durch Schütteln mit Lauge abgetrennten sauren Spaltprodukte veresterte man durch Kochen mit 20-proz. methylalkoholischer Schwefelsäure. Bei der Destillation der Ester erhielt man 3,3 g als Hauptfraktion vom Sdp. 127—131° (11 mm), neben Benzoessäure-ester und einem kleinen Zwischenlauf. Ein mittlerer Anteil der Hauptfraktion wurde genauer untersucht:

$\alpha_D = +16^\circ$ ,  $d_4^{20} = 1,030$ ,  $n_D^{20} = 1,4447$ ,  $M_D$  Ber. für  $C_{11}H_{20}O_4 = 56,3$ . Gef. = 55,85  
 3,587 mg Subst. gaben 8,020 mg  $CO_2$  und 3,03 mg  $H_2O$   
 0,1816 g Subst. verbrauchten bei 2-stündigem Kochen mit 51,2 cm<sup>3</sup> 0,102-n. alkohol. Natronlauge 15,5 cm<sup>3</sup> derselben.

$C_{11}H_{20}O_4$  Ber. C 61,06 H 9,33% Äquiv.-Gew. 108  
 Gef. „ 60,98 „ 9,45% „ „ 115

Die aus dem Ester durch Verseifung gewonnene Dicarbonsäure schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 122 bis 123°.

$[\alpha]_D = +7,4^\circ$  (in 3,8-proz. alkohol. Lösung).  
 4,225 mg Subst. gaben 8,855 mg  $CO_2$  und 3,34 mg  $H_2O$   
 $C_9H_{16}O_4$  Ber. C 57,43 H 8,57%  
 Gef. „ 57,16 „ 8,85%

Keton  $C_8H_{14}O$ . Das beim Erhitzen der eben beschriebenen Säure auf 310° im Kohlendioxidstrom erhaltene Destillat wurde ins Semi-carbazon verwandelt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 221—223° schmolz.

3,937 mg Subst. gaben 8,545 mg  $CO_2$  und 3,34 mg  $H_2O$   
 $C_9H_{17}ON_3$  Ber. C 58,98 H 9,35%  
 Gef. „ 59,19 „ 9,49%

Mit dem bei 221—222° schmelzenden Semicarbazon, das bei der Cyclisation der Dicarbonsäure  $C_9H_{16}O_4$  vom Smp. 79—80° (siehe unten) erhalten wurde, trat eine Schmelzpunktserniedrigung von 4° ein.

Das aus dem Semicarbazon beim Erhitzen mit heiss gesättigter Oxalsäurelösung gewonnene Keton siedet bei 86—87° (50 mm):

$$d_4^{26} = 0,8939, n_D^{26} = 1,4357, M_D \text{ Ber. für } C_8H_{14}O = 36,95, \text{ Gef. } = 36,85$$

Dieses Keton wurde in der oben beschriebenen Weise mit Benzaldehyd umgesetzt. Das erhaltene zähflüssige Produkt siedete bei 195—200° (0,3 mm). Die Analyse eines mittleren Anteils davon stimmte auf die Dibenzylidenverbindung.

4,710 mg Subst. gaben 15,12 mg  $CO_2$  und 3,100 mg  $H_2O$

$C_{22}H_{22}O$  Ber. C 87,38 H 7,33%

Gef. „ 87,61 „ 7,37%

*d*-Trimethyl-bernsteinsäure. Die Dibenzylidenverbindung wurde in Kohlenstofftetrachloridlösung ozonisiert. Die erhaltenen sauren Spaltprodukte löste man in wenig Benzol auf und versetzte mit tiefsiedendem Petroläther. Von der schmierigen Fällung wurde die Lösung abgegossen und einige Tage stehen gelassen. Die ausgefallenen Krystalle löste man aus Benzol unter Zusatz von wenig Petroläther um, wonach sie bei 144—145° schmolzen.

4,194 mg Subst. gaben 8,06 mg  $CO_2$  und 2,87 mg  $H_2O$

$C_7H_{12}O_4$  Ber. C 52,49 H 7,55%

Gef. „ 52,41 „ 7,66%

Die Mutterlaugen der krystallisierten Säure sowie die erwähnte schmierige Fällung führte man über das Silbersalz in die Methylester über. Bei der Destillation erhielt man neben Benzoesäure-methylester den bei etwa 90° (12 mm) siedenden Dimethylester der Trimethyl-bernsteinsäure, der wohl noch geringe Mengen Benzoesäure-ester enthielt und  $\alpha_D = +24^\circ$  zeigte. Durch Verseifung konnte aus diesem Dimethylester noch eine weitere Menge der bei 144° schmelzenden Dicarbonsäure erhalten werden. Es wurden daraus zwei Derivate hergestellt.

Durch Aufkochen der Säure mit Anilin im Reagenzglaschen, Aufnehmen in Äther, Schütteln mit Salzsäure und Natronlauge, erhielt man das Anil der *d*-Trimethyl-bernsteinsäure, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 156—157° schmolz.

3,939 mg Subst. gaben 10,385 mg  $CO_2$  und 2,515 mg  $H_2O$

$C_{13}H_{15}O_2N$  Ber. C 71,86 H 6,96%

Gef. „ 71,95 „ 7,14%

Das Anil der synthetischen *d*, *l*-Trimethyl-bernsteinsäure, das wir nach den Angaben von Auwers<sup>1)</sup> bereiteten, schmolz entsprechend der Literaturangabe bei 128—129°.

Das  $\beta$ -Naphthyl bereitete man durch Aufkochen der Abbausäure mit  $\beta$ -Naphthylamin, Lösen in Äther, Fällen des überschüssigen Amins mit Salzsäure, Abtrennen der ätherischen Schicht und Umkrystallisieren des ätherlöslichen Anteils aus wässrigem Methylalkohol.

<sup>1)</sup> Auwers, A. 285, 234 (1895).

Der Smp. lag bei 148—149° und wurde durch Zusatz des bei 147—148° schmelzenden  $\beta$ -Naphthils<sup>1)</sup> der synthetischen *d, l*-Trimethyl-bernsteinsäure<sup>2)</sup> nicht geändert.

3,231 mg Subst. gaben 9,02 mg CO<sub>2</sub> und 1,85 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 76,36 H 6,42%  
Gef. „ 76,14 „ 6,41%

Über den Abbau der Dicarbonsäure C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> vom Smp. 79 bis 81°.

Keton C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O. Durch Erhitzen von 3 g Säure vom Smp. 79 bis 81° im Wasserstoffstrome auf 300—320° erhielt man ein fast vollständig aus neutralem Produkt bestehendes Destillat (1,6 g), das ein Semicarbazon lieferte, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 221—222° schmolz.

3,907 mg Subst. gaben 8,47 mg CO<sub>2</sub> und 3,27 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 58,98 H 9,35%  
Gef. „ 59,12 „ 9,37%

Durch Erhitzen mit heissgesättigter Oxalsäurelösung wurde das Semicarbazon gespalten. Der Siedepunkt des erhaltenen Ketons lag bei 94—96° (90 mm).

$\alpha_D = +76^\circ$ ,  $d_4^{18} = 0,8974$ ,  $n_D^{18} = 1,4395$ ,  $M_D$  Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O = 36,95, Gef. = 36,99

4,406 mg Subst. gaben 12,38 mg CO<sub>2</sub> und 4,45 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O Ber. C 76,14 H 11,18%  
Gef. „ 76,64 „ 11,30%

Die Benzylidenverbindung wurde wie oben durch Umsetzung des Ketons mit 2,5 Mol Benzaldehyd hergestellt. Aus 1 g Keton erhielt man 1,4 g der bei 135—140° (0,5 mm) siedenden zähflüssigen Verbindung.

Dicarbonsäure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Nach dem Ozonisieren der Benzylidenverbindung in Kohlenstofftetrachloridlösung und Verestern der sauren Ozonidsplaltprodukte mit methylalkoholischer Schwefelsäure siedete die Hauptmenge der erhaltenen Methylester bei 110—112° (15 mm).

$\alpha_D = +15^\circ$ ,  $d_4^{24} = 1,036$ ,  $n_D^{24} = 1,4387$ ,  $M_D$  Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> = 51,68, Gef. = 51,26

4,093 mg Subst. gaben 8,93 mg CO<sub>2</sub> und 3,33 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 59,38 H 8,97%  
Gef. „ 59,50 „ 9,10%

Bei 5-stündigem Kochen mit überschüssiger 0,1-n. alkoholischer Lauge wurde als Äquiv.-Gew. gefunden 164 (Ber. 101, zweibasisch).

Die beim vollständigen Verseifen durch längeres Kochen mit 20-proz. alkoholischer Lauge erhaltene Dicarbonsäure schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 102—103°. Die Mischprobe mit der isomeren Säure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> vom Smp. 113—114° schmolz bei 98—100°.

$[\alpha]_D = +9^\circ$  (in 4,5-proz. Chloroformlösung)

4,535 mg Subst. gaben 9,21 mg CO<sub>2</sub> und 3,27 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 55,16 H 8,10%  
Gef. „ 55,39 „ 8,07%

<sup>1)</sup> *Ann. Chem. Phys.* **285**, 236 (1895).

<sup>2)</sup> *Ann. Chem. Phys.* **285**, 301 (1895).

Beim Erhitzen der Dicarbonsäure auf 320° destilliert unter Wasserabspaltung, aber ohne Kohlendioxidentwicklung, ein zähes Öl über (wohl das Anhydrid), das nach dem Erstarren unscharf schmolz und beim Erwärmen mit Wasser wieder die unveränderte Säure vom Smp. 102—103° lieferte.

Über die synthetische *d,l*- $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethyl-glutarsäure.

Diese Säure wurde nach den Angaben von *Perkin* und *Thorpe*<sup>1)</sup> hergestellt. Der Smp. lag bei 86—87° und das Monoanilid schmolz bei 150—151°<sup>2)</sup>.

Aus dieser Säure wurde durch Umsetzung mit Diazomethan in ätherischer Lösung eine geringe Menge des Dimethylesters hergestellt, von dem man unter verschiedenen Bedingungen die Verseifungsleichtigkeit untersuchte.

12,64 mg Subst. wurden 2 Stunden mit 5 cm<sup>3</sup> 0,13-n. alkohol. Kalilauge gekocht, wobei 0,817 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Lauge verbraucht wurden,

11,14 mg Subst. wurden 7 Stunden mit 5 cm<sup>3</sup> 0,13-n. alkohol. Kalilauge gekocht, wobei 0,884 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Lauge verbraucht wurden.

$C_{10}H_{18}O_4$  Ber. Mol.-Gew. 202  
Gef. Äquiv.-Gew. a) 154, b) 126

Das aus 3,8 g Säure hergestellte Silbersalz (= 8,85 g) wurde nach der Vorschrift von *Windaus* und *Klänhardt* (vgl. oben) mit Jod umgesetzt. Man erhielt schliesslich beim Schütteln mit Pottaschelösung 2,2 g Säure und als neutrales Produkt 1,3 g Lacton vom Sdp. 88—89° (10 mm), das analysiert wurde.

3,780 mg Subst. gaben 9,085 mg CO<sub>2</sub> und 3,15 mg H<sub>2</sub>O

$C_7H_{12}O_2$  Ber. C 65,59 H 9,43%  
Gef. „ 65,55 „ 9,33%

Oxydation des Lactons. 0,45 g Lacton wurden mit einer Lösung von 1,3 g Chromtrioxyd in 10 cm<sup>3</sup> Eisessig 24 Stunden am Wasserbade erwärmt. Nach der Zerstörung der überschüssigen Chromsäure mit Sulfite saugte man die Essigsäure durch Erwärmen im Vakuum ab. Nach dem Verdünnen mit Salzsäure wurde die Säure mit Äther extrahiert; sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther bei 143° und war danach sowie nach der Analyse mit  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure identisch.

$C_6H_{10}O_4$  Ber. C 49,31 H 6,90%  
Gef. „ 49,12 „ 7,07%

Ozonisation des aus dem Phenylsemicarbazone vom Smp. 177—179° mit Phtalsäure-anhydrid regenerierten Irons.

61 g Iron, dessen  $\alpha_D = +48^\circ$  war, wurden in Eisessiglösung ozonisiert und wie oben beschrieben mit Chromsäure nachoxydiert, wobei die 3,5 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge dieses Oxy-

<sup>1)</sup> *Perkin* und *Thorpe*, Soc. **75**, 65 (1899).

<sup>2)</sup> Von den beiden Autoren werden die Smp. 88—89 und 150—151° angegeben.



dationsmittels verbraucht wurde. Die erhaltenen 6 g neutrale Spaltprodukte wurden nicht näher untersucht. Aus den sauren Anteilen stellte man die Methylester her, die von 60—125° (0,6 mm) siedeten (= 26 g). Nach zweimaliger Behandlung mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin erhielt man 15 g mit Wasserdämpfen übergehendes Estergemisch. Nach dem Ausziehen des Rückstandes von der Destillation mit Wasserdampf mit Petroläther, Abkühlen der Petrolätherlösung mit Eis-Kochsalz, Verdunsten des Lösungsmittels und Destillation des zurückbleibenden Öls erhielt man nochmals 3,8 g bei 100 bis 110° (0,5 mm) siedende Ester. Aus den gesammelten Umsetzungsprodukten mit p-Nitrophenylhydrazin (= 9 g) konnte aus Benzol kein krystallisiertes Produkt gewonnen werden.

Nach 5-maligem sorgfältigen fraktionierten Destillieren bei 0,1 mm Druck unter Anwendung eines *Widmer*-Aufsatzes erhielt man folgende Fraktionen:

1) 35—65°, 0,8 g; 2) 65—73°, 1,3 g; 3) 73—80°, 4,1 g; 4) 80—87°, 0,7 g; 5) 87—92°, 9,3 g; 6) 92—105°, 1,0 g; zusammen 17,2 g.

Die Daten der zwei Hauptfraktionen waren:

Frakt. 3.  $\alpha_D = +25^\circ$ ,  $d_4^{25} = 1,022$ ,  $n_D^{25} = 1,4385$ , C 61,5, H 9,7%

Frakt. 5.  $\alpha_D = +36^\circ$ ,  $d_4^{24} = 1,016$ ,  $n_D^{24} = 1,4452$ , C 62,0, H 9,8%

Da diese Analysen nicht gut auf einen der erwarteten Dicarbonester stimmten, wurden durch nochmaliges Fraktionieren andere Fraktionen abgetrennt und analysiert:

3a) Sdp. 75—80° (0,2 mm):	Gef. C 61,4	H 9,2%
5a) Sdp. 92—94° (0,2 mm):	.. .. 62,9	.. 9,7%
	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	Ber. .. 61,1 .. 9,2%
	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	.. .. 62,6 .. 9,6%

Diese beiden Fraktionen wurden verseift. Da die erhaltenen Säuren weder bei langem Stehen, noch aus Lösungsmitteln krystallisiert erhalten werden konnten, stellte man durch Erhitzen im Kohlendioxidstrom bis auf 310° die Ketone her. Die daraus bereiteten Semicarbazone schmolzen bei raschem Erhitzen bei 221—222° (aus der Frakt. 3a) bzw. bei 205—206° (aus der Frakt. 5a) und waren nach der Mischprobe mit den bei diesen Temperaturen schmelzenden Semicarbazonen, die aus den krystallisierten Säuren C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (vom Smp. 79—81°) und C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (vom Smp. 58—60°) oben erhalten wurden, identisch.

Ozonisation des aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 155—160° mit Phtalsäure-anhydrid regenerierten Irons.

98 g Iron, dessen  $\alpha_D = +59^\circ$  war, wurden, wie im obigen Abschnitt beschrieben ist, ozonisiert und weiter verarbeitet. Man erhielt dabei 20 g schmieriges p-Nitrophenylhydrazon und 15,5 g Methyl-

ester. Letztere gaben nach 5-maligem Fraktionieren bei 0,3 mm Druck folgende Fraktionen:

1) 35—60°, 0,5 g; 2) 60—70°, 2,3 g; 3) 70—80°, 3,7 g; 4) 80—92°, 2,1 g; 5) 92—95°, 6,0 g.

Nach weiterem Fraktionieren wurden folgende Anteile (bei 0,3 mm Druck) abgetrennt und genauer untersucht:

2a) Sdp. 55—65°, 0,8 g,  $\alpha_D = +11^\circ$ ,  $d_4^{24} = 1,030$ ,  $n_D^{28} = 1,4368$ , C 59,8, H 8,9%

3a) Sdp. 70—75°, 2,2 g,  $\alpha_D = +11^\circ$ ,  $d_4^{24} = 1,021$ ,  $n_D^{28} = 1,4398$ , C 61,3, H 8,9%

5a) Sdp. 92—95°, 5,1 g,  $\alpha_D = +33^\circ$ ,  $d_4^{24} = 1,019$ ,  $n_D^{28} = 1,4457$ , C 62,4, H 9,4%

$C_{10}H_{18}O_4$  Ber. C 59,4 H 8,9%

(andere Formeln siehe oben)

Bei der Verseifung konnte aus keiner Fraktion eine krystallisierte Dicarbonsäure erhalten werden. Es wurden daher die schmierigen Säuren aus den Fraktionen 2a, 3a und 5a zwecks Cyclisation auf 300—310° erhitzt. Die ersten zwei lieferten dabei kein Keton, sondern nur Säure-anhydrid. Das aus der Fraktion 5a erhaltene Semicarbazon war nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem bei 205—206° schmelzenden Semicarbazon des oben beschriebenen Ketons  $C_9H_{16}O$  identisch.

Die Mikroanalysen sind teils von Dr. W. Schöller (Berlin), teils von Dr. M. Furter (Utrecht und Zürich) ausgeführt worden.

Aus den organisch-chemischen Laboratorien der  
Rijksuniversiteit Utrecht und der Eidg.  
Technischen Hochschule Zürich.

## 20. Über den gegensätzlichen Einfluss der Hormone der Nebenniere und der Schilddrüse auf den Glykogenstoffwechsel der Leber

von I. Abelin und U. Althaus.

(30. XII. 41.)

Adrenalin war das erste synthetisch gewonnene Hormon. Etwa zwei Jahrzehnte später gelang die Synthese des Thyroxins und ungefähr zur gleichen Zeit wurde das Insulin aus dem Pankreas isoliert. Diese drei Hormone sind Abkömmlinge von Aminosäuren und entfalten ungefähr die gleichen physiologischen und pharmakologischen Wirkungen wie die innersekretorischen Drüsen, denen sie entstammen. Man war daher eine zeitlang zur Annahme einer Unitarität der Hormone geneigt und vertrat die Ansicht, dass jedes innersekretorische Organ die ihm zukommenden Funktionen mit Hilfe einer einzigen von ihm produzierten spezifischen chemischen Substanz auslöst. Die bald darauf entdeckten Hormone der Sterin-